

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-236827

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01B 1/22

H01G 1/01

(21)Application number : 05-044420

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1993

(72)Inventor : NAYA MASAKUNI
CHIBA SHUZO

(54) PASTE FOR LAYERED CERAMIC CAPACITOR INNER ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove a sheet-attack property and to suppress the generation of delamination by a method wherein a specific organic solvent is used to dissolve binder for the paste used for the inner electrode of the layered ceramic capacitor to be used for a dielectric green sheet containing polyvinyl butyral as a binder.

CONSTITUTION: At least a kind selected from 2-heptyl alcohol, n-octyl alcohol, 3-heptyl alcohol, nonyl alcohol, sec-n-octyl alcohol, n-decyl alcohol, 3,3,5-trimethylhexyl alcohol, undecyl alcohol and n-dodecyl alcohol is used as the organic solvent for dissolution of a paste binder. The above-mentioned alcohols have low solubility against the organic binder for a dielectric green sheet. Also, the ethyl cellulose to be used for the paste for an inner electrode, is dissolved and the dissolved material is used as an organic solvent having moderate viscosity and drying property.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-236827

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 2			
H 0 1 B 1/22		Z 7244-5G		
H 0 1 G 1/01		9174-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-44420

(22)出願日 平成5年(1993)2月10日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 納谷 匡邦

東京都青梅市末広町2-8-1

(72)発明者 千葉 修三

東京都昭島市松原町3-10-26

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト

(57)【要約】

【目的】 デラミネーションを起しにくい内部電極用ペーストを提供する。

【構成】 ペーストのバインダー溶解用有機溶剤に、グリーンシートのバインダーを溶解しにくい溶剤から選択して使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルブチラールをバインダーとして含有する誘電体グリーンシートに用いる積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストであって、該ペーストのバインダー溶解用の有機溶剤が 2-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、3-ヘプチルアルコール、ノニルアルコール、sec-n-オクチルアルコール、n-デシルアルコール、3, 3, 5-トリメチルヘキシルアルコール、ウンデシルアルコール、n-ドデシルアルコールのうち少なくとも 1 種である積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、デラミネーションの発生を効果的に抑制し得る積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサー（以下MLCCという）は図 1 に示すようにセラミック誘電体層 1 と Pd（パラジウム）等の貴金属内部電極層 2 が交互に数十層積み重ねた積層体に、各コンデンサー層が並列接続になるように電極層 2 の両端部に外部電極 3 を設けた構造になっている。誘電体層 1 の材料は例えばチタン酸バリウムや鉛を含むペロブスカイト型酸化物などである。

【0003】 MLCC は次のようにして得られる。先ずセラミック誘電体粉末を有機バインダーとなるポリビニルブチラール等の樹脂とよく混合し、ドクターブレード法によりシート状にする。このシートを誘電体グリーンシートという。次にこのシートの上に Pd 等の貴金属粉末を導電成分とする内部電極用ペーストをスクリーン印刷法で塗布し、これを一旦乾燥させ、このようにして得られた電極層塗布グリーンシートを所定の枚数重ね、加熱圧着する。得られた積層体を所定寸法に切断して電気炉に装入し、大気雰囲気中で有機バインダーを燃焼させ、引き続きセラミックの焼結を行う。このようにして得られた積層チップは電極端面を磨き、外部電極用ペーストにその磨いた端面を浸し、乾燥させる。そして再び電気炉に装入し、有機バインダーの燃焼と電極の焼結を行ない外部電極を形成する。最後に半田をのせ易くするため、外部電極 3 の表面にニッケルめっき次いで錫めっきを施し、MLCC が完成する。

【0004】 内部電極用ペーストは、有機バインダーとなる樹脂を有機溶剤に溶解して得られた有機ビヒクル中に Pd 等の貴金属を分散させ粘度調整用の希釈溶剤と呼ばれる有機溶剤を加えたものである。有機ビヒクル中の有機溶剤には一般にテルピネオール、メチルエチルケトン等が用いられ、またバインダー樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂やブチルメタクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル系樹脂が使用される。

MLCC 内部電極用ペーストの代表的なものはエチルセルロースをテルピネオールに溶解した有機ビヒクルに Pd 粉末を混合分散させたもので、塗布膜厚の調整のために、一般に回転粘度計において 100 回転での粘度が 4000 cps 以下になるようにトリメチルベンゼン等の希釈溶剤を加えている。

【0005】 ところで、上記 MLCC の製造工程中、グリーンシートの焼成時に不良品を発生する場合が多い。その原因の 1 つとして誘電体層と内部電極層との間に発生する層間剥離現象（以下デラミネーションという）がある。デラミネーションの発生原因は種々考えられているが未だ十分な解明と対策がとられていないのが実状である。

【0006】 本発明者らは内部電極及び誘電体グリーンシートを構成する有機バインダー材料と有機溶剤の組合せに着目し、デラミネーションにどのように影響しているか調べた結果、従来の内部電極用ペーストには極めて不都合のあることが判明した。即ち内部電極用 Pd ペーストには前記のように有機バインダーとしてエチルセルロースが、その溶剤にはテルピネオールが使われ、さらに印刷時に粘度調整用の希釈溶剤が加えられる。粘度調整用の希釈溶剤には塗膜からの乾燥性の良いものが使われるため問題はないが、有機バインダーに使用されるテルピネオールはその乾燥性が比較的悪く、誘電体グリーンシートに有機バインダーとして使われるポリビニルブチラールを溶解するのである。

【0007】 このような内部電極ペーストによるグリーンシート中の有機バインダーに対する溶解作用をシートアタックと称する。シートアタックはその程度が大きい場合、焼成時に誘電体層と内部電極層との間に生じるデラミネーションの原因となる。デラミネーションの発生は、MLCC の耐電圧性を低下させ、目的とする静電容量が得られなかったり、または MLCC のヒビ、カケや破断に及ぶ場合もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、シートアタック性を解消し、デラミネーションの発生を効果的に抑制し得る内部電極用ペーストを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため本発明のペーストは、ポリビニルブチラールをバインダーとして含有する誘電体グリーンシートに用いる MLCC 内部電極用ペーストであって、該ペーストの有機バインダー溶解に用いられる有機溶剤が 2-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、3-ヘプチルアルコール、ノニルアルコール、sec-n-オクチルアルコール、n-デシルアルコール、3, 3, 5-トリメチルヘキシルアルコール、ウンデシルアルコール、n-ドデシルアルコールのうち少なくとも 1 種である点に特徴があ

る。

【0010】

【作用】デラミネーションの発生原因の一つであるシートアタックは、上記のように誘電体グリーンシートに使用されるポリビニルブチラールからなる有機バインダーをそれに接した内部電極用ペースト中の有機溶剤が溶解する為に生じる。そこで、誘電体グリーンシートに使用される有機バインダーに対する溶解性が小さく、内部電極用ペーストに使用されるエチルセルロースに対する溶解性を有し、その溶解物がペーストとして使用できる適度な粘性と、適度な乾燥性を有する有機溶剤であればシートアタックを解消し得ると考え、種々の溶剤について実験した結果、2-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、3-ヘプチルアルコール、ノニルアルコール、sec-n-オクチルアルコール、n-デシルアルコール、3,3,5-トリメチルヘキシルアルコール、ウンデシルアルコール、n-ドデシルアルコールによれば効果的にシートアタックを解消できることを見出して本発明に到達した。

【0011】内部電極用ペーストの有機ビヒクル中においてこれらの溶剤は65～85重量%とするのが適当である。65重量%以下では、エチルセルロースの溶解性が著しく悪くなるとともに、有機ビヒクルの粘性が著しく高くなりペースト調製が困難になる。一方85重量%以上では有機ビヒクルの粘性が低すぎ、3本ロール等による混練を適切に行なうことが出来ない。好ましい溶剤量は65～75重量%である。

【0012】ペースト中において該有機ビヒクルは11～30重量%とするのが適当である。11重量%以下では乾燥膜の強度が弱くなり、印刷後の内部電極表面にキズ等が発生しやすくなる。30重量%をこえると焼成後の電極厚さが薄くなり抵抗値が著しく上昇したり電極としての導電性を失い、目的とする静電容量が得られなかったりする。好ましくは15～25重量%程度がよい。

【0013】ペースト中においてPd粉は37～60重量%とされる。37重量%以下では焼成後の電極厚みが薄くなり、抵抗値が著しく上昇したり導電性を失い目的とする静電容量が得られなかったりする。また60重量%以上では焼成後の電極膜厚が厚くなりデラミネーシ

ョンの発生原因となるからである。

【0014】残余の割合は希釈溶剤である。希釈溶剤は乾燥性の良いものであれば良く、特定の溶剤に限定されない。

【0015】

【実施例】まず、微細化したチタン酸バリウム粉末90重量%とポリビニルブチラール4重量%、エチルアルコール6重量%からなる有機ビヒクルを混練してセラミックスラリーをつくり、これをドクターブレード法によって薄く展開し、誘電体グリーンシートを作った。

【0016】内部電極用ペーストに使われる有機ビヒクルの調製は、溶剤をオイルバス中にて温度80℃まで加熱し、攪拌羽根で攪拌しながら樹脂を徐々に加える事によって行なった。樹脂が完全に溶解した事を確認するため溶解物の一部を取り出し、プレパレート上で樹脂の溶け残りが無いことを確認した。有機ビヒクルの樹脂には、トルエンとエタノールの溶剤が重量比で1:1の混合溶液中にエチルセルロースを5%溶解したときの粘度が150から250cpsの範囲となるエチルセルロースを用いた。

【0017】次に表1に示す組成で各成分を3本ロールにより混練し、最後に希釈溶剤を加え、内部電極用Pdペーストを調製した。調製したペーストはブルックフィールド社製の回転粘度計において100回転での粘度が40000cps以下であることを確認した。Pd粉末は平均粒径0.3μmの球状粉を用いた。希釈溶剤としてトリメチルベンゼンを用いた。

【0018】得られた内部電極用ペーストを前記誘電体グリーンシートにスクリーン印刷し、そのシートを120℃で10分乾燥させた。その後、そのシートを積層し、80℃、100kg/cm²、3分間で熱圧着し内部電極が30層の積層体とした。その積層体を3mm×5mm角に切断し、大気炉にて1350℃、2時間焼成した。その後、その焼成体を研磨し断面を光学顕微鏡にて観察してデラミネーションの発生数を求めた。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

実験 No.	ビヒクルに 使用した 有機溶剤	組成 (重量%)					デラミネーション	備考
		P d	有機ビヒクル		希釈溶剤	発生数 (個)		
			溶剤	樹脂				
1	F	50.0	16.3	60.1	39.9	33.7	(カス発生)	比較例
2	F	50.0	16.3	90.2	9.8	33.7	(外発生)	"
3	F	35.0	21.2	68.7	31.3	43.8	2 1	"
4	F	65.0	11.4	68.7	31.3	23.6	3 3	"
5	F	54.0	10.0	68.7	31.3	36.0	3 2	"
6	F	39.0	35.0	68.7	31.3	26.0	1 3	"
7	A	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	1	本発明例
8	B	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	0	"
9	C	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	2	"
10	D	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	0	"
11	E	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	0	"
12	F	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	0	"
13	G	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	2	"
14	H	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	2	"
15	I	50.0	16.3	68.7	31.3	33.7	1	"

※ A : 2-ヘプチルアルコール、B : n-オクチルアルコール、
 C : 3-ヘプチルアルコール、D : ノニルアルコール、
 E : sec-n-オクチルアルコール、F : n-デシルアルコール、
 G : 3, 3, 5-トリメチルヘキシルアルコール、
 H : ウンデシルアルコール、I : n-ドデシルアルコール

【0020】表1において溶剤と樹脂の値は有機ビヒクル中での重量%である。又、表1中のデラミネーション発生数の値はサンプル数50個の中でデラミネーションの発生したサンプル数を示してある。実験No. 1は溶剤が少な過ぎ、No. 2は溶剤が逆に多過ぎて以後の評価を中止した。実験No. 3はPd量が少な過ぎ、一方No. 4はPd量が多過ぎてデラミネーションが多く発生している。実験No. 5はペースト中の有機ビヒクルの含有率が低過ぎ、実験No. 6は逆に高過ぎて何れもデラミネーションが多く発生している。実験No. 7～15は有機ビヒクル中の樹脂を種々変えた場合を示しているが何れもデラミネーションの発生が顕著に減少する

ことが分る。

【0021】

【発明の効果】本発明の導電ペーストを用いることで、デラミネーションが抑えられることにより、歩留まりが向上し安定したMLCCの製造が行える。

【図面の簡単な説明】

【図1】積層セラミックコンデンサの構造を示す一部切り欠き図である。

【符号の説明】

- 1 セラミック誘電体層
- 2 内部電極層
- 3 外部電極

【図1】

